

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08193250  
PUBLICATION DATE : 30-07-96

APPLICATION DATE : 18-01-95  
APPLICATION NUMBER : 07006007

APPLICANT : NISSAN MOTOR CO LTD;

INVENTOR : FUJIKI AKIRA;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/52 C22C 38/60

TITLE : IRON-BASE SINTERED ALLOY WITH HIGH TEMPERATURE WEAR RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the iron-base sintered alloy by specially dispersing Co-base hard phases, having a specific composition containing Mo and Cr, and Pb phases in the matrix of an iron-base alloy containing Ni, Mo, and Co and having specific grain size and also specifying the overall composition.

CONSTITUTION: A powder mixture, prepared by adding, by weight, 5-25% of alloy powder consisting of 26-30% Mo, 7-10% Cr, 2-3% Si, and the balance Co, 0.5-0.9% of graphite powder, Ni powder in the amount capable of regulating Ni content in the overall composition to 3-5%, and ≤2% of Pb powder of ≤50µm grain size to an alloy powder consisting of ≤3% Ni, 0.5-3% Mo, 5-7% Co, and the balance iron, is compacted and sintered. By this method, the alloy, which has the overall composition consisting of 3-5% Ni, 1.7-10% Mo, 7.5-21% Co, 0.3-2.5% Cr, 0.1-0.8% Si, 0.5-0.9% C, ≤2% Pb, and the balance iron and in which 5-25% of hard phases consisting of 26-30% Mo 7-10% Cr, 2-3% Si, and the balance Co and ≤2% of Pb phases with 10µm maximum grain size are dispersed in an alloy matrix consisting of 3.5-5.9% Ni, 0.5-3% Mo, 5-7% Co, 0.6-1.2% C, and the balance iron, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193250

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl.<sup>c</sup>

C 22 C 38/00  
38/52  
38/60

識別記号 庁内整理番号

304

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平7-6007  
(22)出願日 平成7年(1995)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全11頁)

(71)出願人 000233572  
日立粉末冶金株式会社  
千葉県松戸市稔台520番地  
(71)出願人 000003997  
日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
(72)発明者 青木徳眞  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金  
株式会社内  
(72)発明者 池ノ上 寛  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金  
株式会社内  
(74)代理人 弁理士 小塩 豊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温耐摩耗性鉄基焼結合金およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高温領域における強度低下が少なく、耐摩耗性が良好である高温耐摩耗性鉄基焼結合金。

【構成】 全体組成が、重量%で、Ni:3~5、Mo:1.7~1.0、Co:7.5~21、Cr:0.3~2.5、Si:0.1~0.8、C:0.5~0.9、Pb:2以下、およびFe:残部よりなり、Ni:3.5~5.9、Mo:0.5~3、Co:5~7、C:0.6~1.2およびFe:残部よりなる組成の鉄基合金の基地中に、Mo:26~30、Cr:7~10、Si:2~3、およびCo:残部よりなる組成のコバルト基硬質相が5~25、および最大径が10μmであるPb相が2%以下分散した組成を有する、高温耐摩耗性鉄基焼結合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全体組成が、重量比で、Ni : 3~5%、Mo : 1.7~10%、Co : 7.5~21%、Cr : 0.3~2.5%、Si : 0.1~0.8%、C : 0.5~0.9%、Pb : 2%以下、およびFe : 残部よりなり、Ni : 3.5~5.9%、Mo : 0.5~3%、Co : 5~7%、C : 0.6~1.2%、およびFe : 残部よりなる組成の鉄基合金の基地中に、Mo : 2.6~3.0%、Cr : 7~10%、Si : 2~3%、およびCo : 残部よりなる組成のコバルト基硬質相が5~25%、および最大径が10μmであるPb相が2%以下分散した組織を有することを特徴とする高温耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項2】 組成が、重量比で、Ni : 3%以下、Mo : 0.5~3%、Co : 5~7%、およびFe : 残部よりなる鉄合金粉末に、Mo : 2.6~3.0%、Cr : 7~10%、Si : 2~3%、およびCo : 残部よりなる組成のコバルト合金粉末を5~25%と、黒鉛粉末を0.5~0.9%と、全体組成でNi : 3~5%となる量のNi粉末と、粒径が50μm以下のPb粉末を2%以下とを添加した混合粉を用い、圧粉成形および焼結することを特徴とする請求項1に記載の高温耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温における耐摩耗性に優れた内燃機関の弁座用として好適に利用される高温耐摩耗性鉄基焼結合金およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車エンジンは、大排気量化、多弁化等の高出力化が進んでおり、エンジンの弁座については高温化とともに弁座の表面にかかる面圧が増加する傾向にあり、従来よりも高い強度と耐摩耗性が要求されるようになっている。

【0003】 本出願人も、弁座に適する焼結合金として、特公平5-55593号公報、特開昭64-68447号高公報、特開平5-287463号公報および特願平6-25132号で開示している。

【0004】 特公平5-55593号公報では、全体組成が、重量比で、Ni : 0.3~2.9%、Mo : 1.7~9.8%、Co : 8~22%、C : 0.4~1.2%、Cr : 0.3~2.3%、Si : 0.1~0.7%、およびFe : 残部よりなり、Ni : 0.5~3%、Mo : 0.5~3%、Co : 5.5~7.5%、C : 0.6~1.2%、およびFe : 残部よりなる組成の基地中に、Mo : 2.6~3.0%、Cr : 7~9%、Si : 1.5~2.5%、およびCo : 残部よりなるコバルト基硬質相が5~25%分散し、さらにPb相が0.1~3.5%分散した組織を示す焼結合金であるが、この合金においても、繊維状気孔が残留している。

開示されている。

【0005】 この合金は、従来材料に比べて優れたものであるが、高出力化されるエンジン用にはやや不十分であると考えられている。理由は、組織中に点在する繊維状気孔中に溶浸されたPbが高温環境下で膨張し、気孔を押し広げる結果、気孔のエッジを起点として微細クラックが発生することにより、強度および耐摩耗性の向上を阻害しているためであると考察される。

【0006】 特開平5-287463号公報では、前記の繊維状気孔を消滅させる目的で、液相発生元素であるCuを添加した材料が開示されている。すなわち、全体組成が、重量比で、Ni : 0.4~2.5%、Mo : 1.7~10%、Co : 7.5~21%、Cr : 0.3~2.5%、Si : 0.1~0.8%、Cu : 0.9~3.8%、C : 0.5~0.9%、Pb : 2%以下、およびFe : 残部よりなり、Ni : 0.5~3%、Mo : 0.5~3%、Co : 5~7%、Cu : 1~5%、C : 0.6~1.2%、およびFe : 残部よりなる組成の基地中に、Mo : 2.6~3.0%、Cr : 7~10%、Si : 2~3%、およびCo : 残部よりなる組成のコバルト基硬質相が5~25%、および2%以下のPb相が分散した組織を示す合金が開示されている。

【0007】 この合金は、繊維状気孔を消滅させることに成功しているが、耐摩耗性の大幅な向上は得られていない。その理由は、添加したCuがPbの微細分散を阻害し、1.5~2.5μmに凝集した粗粒のPb相を形成するため、高温下において粗大Pb相と基地との境界面より微細クラックを発生して、基地剥離にともなう摩耗を生じるためと考えられる。

【0008】 一方、気孔を押し広げる働きをするPbを、溶浸によらずに微細なPb粉の形で添加することにより、微細なPb相を合金マトリックスに均一分散させた合金を特願平6-25132号において示した。この合金は、全体組成が、重量比でNi : 0.4~0.8%、Mo : 1.6~10.3%、Co : 7~23%、C : 0.5~1.1%、Cr : 0.4~2.2%、Si : 0.1~0.6%、Pb : 0.1~3.5%、およびFe : 残部よりなり、Ni : 0.5~3%、Mo : 0.3~3%、Co : 5.5~7.5%、C : 0.6~1.2%、およびFe : 残部よりなる組成の基地中に、Mo : 2.6~3.0%、Cr : 7~9%、Si : 1.5~2.5%、およびCo : 残部よりなるコバルト基硬質相が5~25%分散し、さらにPb相が0.1~3.5%分散した組織を示す焼結合金であるが、この合金においても、繊維状気孔が残留している。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 エンジンの高出力化と共に排気ガスの清浄化と燃費の向上を狙った希薄燃焼化(リーンバーン化)等により、内燃機関の燃焼温度はより一層高くなっていて、バルブシートについても、Pb

の融点以上の温度になり、溶浸されたPbの固体潤滑作用が十分に発揮できなくなっている。そのため、高温、腐食性などの環境下で耐摩耗性を更に向上させたバルブシート材料の要求が出されているという課題があった。

#### 【0010】

【発明の目的】本発明は、このような課題にかんがみてなされたものであって、耐摩耗性および強度をさらに改善して、エンジンの高出力化による動作環境の激化にも対応することが可能なエンジンの弁座用素材に適する高温耐摩耗性鉄基焼結合金を提供することを目的としている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金は、請求項1に記載しているように、全体組成が、重量比で、Ni:3~5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、C:0.5~0.9%、Pb:2%以下、およびFe:残部よりなり、Ni:3.5~5.9%、Mo:0.5~3%、Co:5~7%、C:0.6~1.2%、およびFe:残部よりなる組成の鉄基合金の基地中に、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、およびCo:残部よりなる組成のコバルト基硬質相が5~25%、および最大径が10μmであるPb相が2%以下分散した組織を有することを特徴としている。

【0012】また、本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法は、請求項2に記載しているように、組成が、重量比で、Ni:3%以下、Mo:0.5~3%、Co:5~7%、およびFe:残部よりなる鉄合金粉末に、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、およびCo:残部よりなる組成のコバルト合金粉末を5~25%と、炭素(黒鉛)粉末を0.5~0.9%と、全体組成でNi:3~5%となる量のNi粉末と、粒径が50μm以下のPb粉末を2%以下とを添加した混合粉を用い、圧粉成形および焼結することによって、請求項1に記載の高温耐摩耗性鉄基焼結合金を製造するようにしたことを特徴とするものである。

【0013】本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金の材料設計にあたり、従来の鉄基焼結合金の強度が低いのは、組織中に点在する繊維状気孔のためと考え、焼結を促進させて繊維状気孔を消滅させるため、粒子間の接合を促進させる作用のあるNiを単味の形で添加することとした。

【0014】また、Pbは高温で膨張するため、気孔内に存在すると気孔を押し広げる方向に膨張力が作用し、気孔のエッジよりクラックが発生するおそれがあるため、溶浸に替わり、Pb粉の形で与えて、金属マトリックス中に分散させることにした。

【0015】本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金の基地部分の成分組成は、Ni:3.5~5.9%、M

o:0.5~3%、Co:5~7%、C:0.6~1.2%、およびFe:残部よりなるものであるが、この成分組成とした限定理由は、下記の通りである。

【0016】Niは、基地中に固溶して、韌性、強度を向上し、相手材とのなじみ性の向上にも寄与する。しかし、3.5%未満では前記効果が十分でなく、5.9%を超えるとペイナイトが多く生成することにより相手部材への攻撃性が高くなる。したがって、Ni量は3.5~5.9%とした。

【0017】Moは、基地中に固溶して、強度の向上に寄与する。しかし、0.5%未満ではその効果が十分でなく、逆に3%を超えて添加しても効果が少ない。また、Moを過剰に添加すると耐酸化性が低下する。したがって、基地中のMo量は0.5~3%とした。

【0018】Coは、5%未満では高温硬さが不足し摩耗しやすく、一方、7%を超えると原料粉末が硬くなり、成形時の圧縮性が極端に低下する。したがって、基地中のCo量は5~7%とした。

【0019】Cは、0.6%未満では十分な硬さが得られず、耐摩耗性が低くなり、一方、1.2%を超えると基地中にセメンタイトが析出し、相手部材への攻撃性が高くなる。したがって、C量は0.6~1.2%とした。

【0020】次に、上記の基地部分に分散する硬質相には、Co基の耐熱合金が適している。その組成は、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、およびCo:残部よりなるものである。この硬質相は、焼結合金の耐摩耗性を向上させるのに有効であるが、5%未満では耐摩耗性向上の効果が少なく、25%を超えると耐摩耗性は向上するが、強度が低下するため、耐摩耗性の効果と強度の関係から、その量は5~25%とした。

【0021】Pbは、固体潤滑剤として減摩作用ならびに被削性の改善に多大な効果を示す元素であり、基地合金および硬質相合金とは全く固溶せず、組織中に単体の形で存在する。Pb量が2%を超えると、基地または硬質相中に分散するPb相が粗大化し、高温環境下においてPb溶浸した場合と同様に、Pbの膨張による基地中のPb相と基地の境界を起点としてクラックを生じ、剥離をともなう摩耗が発生するようになる。また、Pb量が2%以下の場合でもPb相の粒子径が10μmを超えると前記と同様にクラックおよび剥離摩耗が発生するようになるので10μm以下である必要があることから、Pb相の最大径は10μmとした。

【0022】以上の構成を全体組成で表すと、重量比で、Ni:3~5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、C:0.5~0.9%、Pb:2%以下、およびFe:残部よりなる鉄基焼結合金となる。

【0023】製造方法において、成分の偏析を防止し、

硬質相との適切な相互拡散を行わせるとともに、成形時の圧縮性を良好にするため、基地を構成する粉末は、Niを3%以下含有し、Mo, Coの全量を含む完全合金粉とし、残りのNiと炭素は単味の粉末で（例えば、炭素は黒鉛粉末として）添加される。

【0024】Niの単味粉は、焼結中の繊維状気孔を消滅させる効果があり、基地に固溶して強度を高め、オーステナイト相の形成による韧性の向上、ならびに相手部材へのなじみ性の改善に効果がある。

【0025】Pb粉は、粒子が粗いと溶浸した場合の組織に近くなるので、粒径が50μm以下の微細な粉末を用いることが必要である。

【0026】なお、本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金は、焼結後さらに熱処理を行い、その特性を内燃機関の性格に応じて向上させることができる。例えば、ディーゼル内燃機関のように、高温高圧縮比になる場合には、焼結材を再圧縮して高密度にするのが有効であり、合金組織をより安定化するために、焼結後に調質の意味で焼入れ、焼戻しを施すことが望ましい。

#### 【0027】

【発明の作用】前述の構成のようなNiの添加形態によれば、Niは粒子間の接合を促進させる作用を有しているので、焼結がさらに進行することとなって繊維状気孔の発生が防止されることとなり、繊維状気孔に起因する強度の低下が防止されて、強度がさらに向上したものになる。

【0028】また、Pbの存在形態が、気孔中ではなく、基地中あるいは硬質粒子中に微細に分散しているため、高温下でのPbの膨張によるクラックの発生ならびに剥離摩耗が防止され、強度がさらに向上したものになる。

【0029】この結果、本発明による鉄基焼結合金は、従来以上に耐摩耗性が改善されたものになる。

#### 【0030】

【実施例】以下、本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金を実施例により詳細に説明する。

【0031】まず、高温耐摩耗性鉄基焼結合金の原料粉末として、重量比で、Ni:1.5%、Mo:1.5%、およびCo:6.5%を含む粒径144μm以下のアトマイズ合金鉄粉を主原料として用意し、また、基地中に分散させる硬質相として、Mo:28%、Cr:8%、Si:2%、およびCo:残部とした金属間化合物粉末、繊維状気孔の発生を防止し、オーステナイト相を形成するための粒度50μm以下のカーボニルNi粉末、合金基地中に微細分散させるPb相の供給源として、粒径が50μm以下および粒径が144μm以下の2種類の搗碎Pb粉、炭素の供給源として黒鉛粉末を用意した。

【0032】更に、比較を行うため、繊維状気孔の発生を防止すると考えられる本発明以外の元素として、粒径が50μm以下のスタンプ錫粉、粒径が63μm以下の搗碎リン鉄粉および粒径が100μm以下の電解銅粉を用意した。

【0033】これらの原料粉末を表1ないし表3に示す全体組成となるように、成形潤滑剤であるステアリン酸亜鉛とともに表4ないし表6に示す割合で配合して混合し、6.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で所定の形状に成形した後、分解アンモニアガス雰囲気の炉中で1200℃、30分間の焼結を行い、本発明に係わる焼結合金1～9、比較焼結合金10～20、および従来焼結合金21～26を得た。

【0034】なお、表4～表6に示す各種粉末は、表7に示すものを使用した。

#### 【0035】

#### 【表1】

| 種別                              | 全体組成(重量%) |      |      |       |      |      |      |      |    |   |    | 備考      |
|---------------------------------|-----------|------|------|-------|------|------|------|------|----|---|----|---------|
|                                 | Fe        | Ni   | Mo   | Co    | Cr   | Si   | C    | Pb   | Sn | P | Cu |         |
| 本<br>発<br>明<br>焼<br>結<br>合<br>金 | 1残        | 4. 0 | 2. 8 | 9. 0  | 0. 4 | 0. 1 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  | 硬質粒子量下限 |
|                                 | 2残        | 3. 0 | 5. 4 | 14. 5 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  | Ni量下限   |
|                                 | 3残        | 4. 0 | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  |         |
|                                 | 4残        | 4. 0 | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 5 | -  | - | -  |         |
|                                 | 5残        | 4. 0 | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 1. 0 | -  | - | -  |         |
|                                 | 6残        | 4. 0 | 5. 4 | 14. 3 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 2. 0 | -  | - | -  | Pb量上限   |
|                                 | 7残        | 5. 0 | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  | Ni量上限   |
|                                 | 8残        | 4. 0 | 6. 7 | 17. 2 | 1. 7 | 0. 5 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  |         |
|                                 | 9残        | 4. 0 | 8. 1 | 19. 9 | 2. 1 | 0. 6 | 0. 8 | 0. 2 | -  | - | -  | 硬質粒子量上限 |

【0036】

\* \* 【表2】

| 種別                         | 全体組成(重量%) |      |      |       |      |      |      |      |      |      |    | 備考          |
|----------------------------|-----------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|----|-------------|
|                            | Fe        | Ni   | Mo   | Co    | Cr   | Si   | C    | Pb   | Sn   | P    | Cu |             |
| 比<br>較<br>焼<br>結<br>合<br>金 | 10残       | 4. 0 | 1. 4 | 6. 3  | -    | -    | 0. 8 | 0. 2 | -    | -    | -  | 硬質粒子量下限外    |
|                            | 11残       | 4. 0 | 9. 4 | 22. 6 | 2. 6 | 0. 8 | 0. 8 | 0. 2 | -    | -    | -  | 硬質粒子量上限外    |
|                            | 12残       | 2. 0 | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -    | -    | -  | Ni量下限外      |
|                            | 13残       | 7. 0 | 5. 4 | 14. 2 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -    | -    | -  | Ni量上限外      |
|                            | 14残       | 1. 3 | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | 0. 2 | -    | -  | Sn粉添加       |
|                            | 15残       | 1. 3 | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | 0. 5 | -    | -  | Sn粉添加       |
|                            | 16残       | 1. 3 | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -    | 0. 2 | -  | P粉添加        |
|                            | 17残       | 1. 3 | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 0. 2 | -    | 0. 5 | -  | P粉添加        |
|                            | 18残       | 4. 0 | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 1. 0 | -    | -    | -  | Pb相最大粒子径上限外 |
|                            | 19残       | 4. 0 | 5. 4 | 14. 2 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 3. 0 | -    | -    | -  | Pb量上限外      |
|                            | 20残       | 4. 0 | 5. 3 | 14. 1 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 5. 0 | -    | -    | -  | Pb量上限外      |

【0037】

【表3】

| 種別   | 全体組成(重量%) |      |       |      |      |      |      |    |    |      |                | 備考             |
|------|-----------|------|-------|------|------|------|------|----|----|------|----------------|----------------|
|      | Fe        | Ni   | Mo    | Co   | Cr   | Si   | C    | Pb | Sn | P    | Cu             |                |
| 從21残 | 1. 3      | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | -    | -  | -  | -    | -              | 特公平5-55593号合金  |
| 來22残 | 1. 3      | 5. 5 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | -    | -  | -  | -    | -              | 特公平5-55593号合金  |
| 燒23残 | 10. 0     | 5. 3 | 14. 0 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | -    | -  | -  | -    | -              | 特開昭64-68447号合金 |
| 結24残 | 1. 2      | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | -    | -  | -  | 3. 0 | 特開平5-287463号合金 |                |
| 合25残 | 1. 2      | 5. 4 | 14. 4 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 1. 0 | -  | -  | 3. 0 | 特開平5-287463号合金 |                |
| 金26残 | 1. 2      | 5. 4 | 14. 6 | 1. 3 | 0. 4 | 0. 8 | 1. 0 | -  | -  | -    | -              | 特願平6-25132号合金  |

[0038]

\* \* [表4]

| 種別                              | 粉末配合割合(重量%) |         |      |       |        |        |     |       |     |
|---------------------------------|-------------|---------|------|-------|--------|--------|-----|-------|-----|
|                                 | Fe基合金粉      | 金属間化合物粉 | 黑鉛粉  | Ni粉   | Pb粉(微) | Pb粉(粗) | Sn粉 | Fe-P粉 | Cu粉 |
| 本<br>兎<br>明<br>燒<br>結<br>合<br>金 | 1 残         | 5. 0    | 0. 8 | 2. 63 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 2 残         | 15. 0   | 0. 8 | 1. 76 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 3 残         | 15. 0   | 0. 8 | 2. 78 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 4 残         | 15. 0   | 0. 8 | 2. 79 | 0. 5   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 5 残         | 15. 0   | 0. 8 | 2. 79 | 1. 0   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 6 残         | 15. 0   | 0. 8 | 2. 81 | 2. 0   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 7 残         | 15. 0   | 0. 8 | 3. 79 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 8 残         | 20. 0   | 0. 8 | 2. 86 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |
|                                 | 9 残         | 25. 0   | 0. 8 | 2. 93 | 0. 2   | -      | -   | -     | -   |

[0039]

【表5】

| 種別                         | 粉末配合割合(重量%) |         |       |       |          |          |       |           |       |
|----------------------------|-------------|---------|-------|-------|----------|----------|-------|-----------|-------|
|                            | F e 基合金粉    | 金属間化合物粉 | 黒鉛粉   | N i 粉 | P b 粉(微) | P b 粉(粗) | S n 粉 | F e - P 粉 | C u 粉 |
| 比<br>較<br>焼<br>結<br>合<br>金 | 10          | 残       | -     | 0. 8  | 2. 55    | 0. 2     | -     | -         | -     |
|                            | 11          | 残       | 30. 0 | 0. 8  | 3. 01    | 0. 2     | -     | -         | -     |
|                            | 12          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 0. 75    | 0. 2     | -     | -         | -     |
|                            | 13          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 5. 82    | 0. 2     | -     | -         | -     |
|                            | 14          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 0. 2     | -     | 0. 2      | -     |
|                            | 15          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 0. 2     | -     | 0. 5      | -     |
|                            | 16          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 0. 2     | -     | -         | 0. 2  |
|                            | 17          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 0. 2     | -     | -         | 0. 5  |
|                            | 18          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 2. 79    | -        | 1. 0  | -         | -     |
|                            | 19          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 2. 82    | 3. 0     | -     | -         | -     |
|                            | 20          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 2. 86    | 5. 0     | -     | -         | -     |

【0040】

\*20\*【表6】

| 種別                         | 粉末配合割合(重量%) |         |       |       |          |          |       |           |       |
|----------------------------|-------------|---------|-------|-------|----------|----------|-------|-----------|-------|
|                            | F e 基合金粉    | 金属間化合物粉 | 黒鉛粉   | N i 粉 | P b 粉(微) | P b 粉(粗) | S n 粉 | F e - P 粉 | C u 粉 |
| 従<br>來<br>焼<br>結<br>合<br>金 | 21          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | -        | -     | -         | -     |
|                            | 22          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 溶浸       | -     | -         | -     |
|                            | 23          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | 8. 87    | 溶浸       | -     | -         | -     |
|                            | 24          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | -        | -     | -         | 3. 0  |
|                            | 25          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 1. 0     | -     | -         | 3. 0  |
|                            | 26          | 残       | 15. 0 | 0. 8  | -        | 1. 0     | -     | -         | -     |

【0041】

【表7】

| 種別      | 粉末                   |
|---------|----------------------|
| Fe基合金粉  | Fe-1.5Ni-1.5Mo-6.5Co |
| 金属間化合物粉 | Co-28Mo-8Cr-2Si      |
| Ni粉     | カーボニルNi粉             |
| Pb粉(微)  | 搗碎鉛粉(50μm以下)         |
| Pb粉(粗)  | 搗碎鉛粉(144μm以下)        |
| Sn粉     | スタンプ錫粉               |
| Fe-P粉   | 搗碎リン鉄粉               |
| Cu粉     | 電解銅粉                 |

【0042】本発明に係わる鉄基焼結合金は、前記した成分および組織形態を示しているが、比較焼結合金は、成分組成あるいは組織形態の何れかが本発明範囲よりはずれているものである。また、従来焼結合金は、特公平5-55593号公報、特開昭64-68447号公報、特開平5-287463号公報および特願平6-25132号の焼結合金である。

【0043】これらの焼結合金について、内径20mm×外径40mm×高さ10mmの試験片を用い、大気中で、常温および530°Cにおいて圧環強さを測定して評価した。

【0044】また、回転数：3200rpm、試験温

度：530°C、運転時間：30時間の運転条件で模擬エンジン試験を行い、各種焼結合金を素材として適用したバルブシートおよび相手材であるJIS規格SUH36相当材を素材として適用したバルブについてそれぞれの摩耗量を測定して評価した。

【0045】さらに、添加元素の気孔への影響を確認するため各試料を研磨し、金属顕微鏡にて気孔の形状を測定して評価した。これらの測定評価結果を表8～表10に示した。

【0046】  
30 【表8】

| 種別  | 圧環強さ (M Pa) |       | 摩耗量 ( $\mu m$ ) |     | 繊維状気孔<br>の有・無 | 気孔の形態 | Pb相の最大<br>粒子径 ( $\mu m$ ) |
|-----|-------------|-------|-----------------|-----|---------------|-------|---------------------------|
|     | 常温          | 530°C | バルブシート          | バルブ |               |       |                           |
| 本発明 | 1971        | -     | 28              | 7   | 無             | 正常    | 4                         |
|     | 2864        | 838   | 28              | 10  | 無             | 正常    | 4                         |
|     | 3878        | 860   | 30              | 7   | 無             | 正常    | 4                         |
|     | 4885        | 858   | 26              | 6   | 無             | 正常    | 5                         |
|     | 5956        | 908   | 26              | 8   | 無             | 正常    | 6                         |
|     | 6894        | 858   | 26              | 10  | 無             | 正常    | 8                         |
|     | 7943        | 948   | 31              | 8   | 無             | 正常    | 4                         |
|     | 8846        | -     | 30              | 9   | 無             | 正常    | 4                         |
|     | 9759        | -     | 30              | 10  | 無             | 正常    | 5                         |

【0047】

\* \* 【表9】

| 種別 | 圧環強さ (M Pa) |       | 摩耗量 ( $\mu m$ ) |     | 繊維状気孔<br>の有・無 | 気孔の形態 | Pb相の最大<br>粒子径 ( $\mu m$ ) |
|----|-------------|-------|-----------------|-----|---------------|-------|---------------------------|
|    | 常温          | 530°C | バルブシート          | バルブ |               |       |                           |
| 比較 | 1140        | -     | 70              | 7   | 無             | 正常    | 4                         |
|    | 653         | -     | 24              | 74  | 無             | 正常    | 4                         |
|    | 725         | 718   | 58              | 10  | 有             | 正常    | 4                         |
|    | 986         | 976   | 36              | 76  | 無             | 正常    | 4                         |
|    | 508         | 437   | 77              | 14  | 有             | 正常    | 6                         |
|    | 378         | 306   | 82              | 15  | 無             | 粗大化   | 12                        |
|    | 494         | 420   | 74              | 10  | 有             | 正常    | 8                         |
|    | 360         | 284   | 83              | 18  | 無             | 粗大化   | 13                        |
|    | 787         | 722   | 75              | 25  | 無             | 粗大化   | 20                        |
|    | 816         | 763   | 72              | 18  | 無             | 正常    | 15                        |
|    | 725         | 503   | 79              | 26  | 無             | 正常    | 18                        |

【0048】

【表10】

| 種別  | 圧壊強さ (MPa) |       | 摩耗量 ( $\mu\text{m}$ ) |     | 繊維状気孔の有・無 | 気孔の形態 | Pb相の最大                |
|-----|------------|-------|-----------------------|-----|-----------|-------|-----------------------|
|     | 常温         | 530°C | バルブシート                | バルブ |           |       | 粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) |
| 従21 | 680        | 630   | 68                    | 18  | 有         | 正常    | -                     |
| 来22 | 640        | 415   | 66                    | 10  | 有         | 正常    | (気孔中)                 |
| 焼23 | 875        | 396   | 26                    | 74  | 無         | 正常    | (気孔中)                 |
| 結24 | 793        | 788   | 75                    | 18  | 無         | 粗大化   | -                     |
| 合25 | 820        | 500   | 71                    | 15  | 無         | 粗大化   | 17                    |
| 金26 | 730        | 650   | 66                    | 14  | 有         | 正常    | 8                     |

【0049】表8～表10より明らかなように、Ni量は3%以上において、繊維状気孔が消失し、強度および耐摩耗性が向上している。一方、Ni量が5%を超えると、強度は向上し、バルブシート自身の摩耗は低下するものの、相手材バルブの摩耗量が増大する結果、摩耗量が大きくなっている。このことから、繊維状気孔の消失、強度および耐摩耗性の向上のためには、3～5%のNiが好ましいことが判る。

【0050】Sn, Pbの添加については、繊維状気孔の消失は確認できたが、気孔が粗大化し、かつPbが凝集して粗大なPb相を形成しており、強度の低下が生じている。

【0051】また、Pb量2%以下において、強度および耐摩耗性の向上の効果が認められる。そして、Pb量が2%以下であってもPb相の最大粒子径が10 $\mu\text{m}$ を超えると、強度の低下が認められる。このことから、Pb量は2%以下であり、Pb相の最大粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以下において強度および耐摩耗性が向上することが判る。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明に係わる高温耐摩耗性鉄基焼結合金は、請求項1に記載しているように、全体組成が、重量比で、Ni:3～5%, Mo:1.7～10%, Co:7.5～21%, Cr:0.3～2.5%, Si:0.1～0.8%, C:0.5～0.9%, Pb:2%以下、およびFe:残部よりなり、Ni:3.5～5.9%, Mo:0.5～3%, Co:5～7%, C:0.6～1.2%、およびFe:残部よりなる組成の鉄基合金の基地中に、Mo:2.6～3.0%, Cr:7～10%

%, Si:2～3%、およびCo:残部よりなる組成のコバルト基硬質相が5～25%、および最大径が10 $\mu\text{m}$ であるPb相が2%以下分散した組織を有するものとなっており、Ni, Mo, Co, Cを含む鉄基合金の基地中にMo, Cr, Siを含むコバルト基硬質相が5～25%と、最大径が10 $\mu\text{m}$ 以下であるPb相が2%以下と、が分散した組織を呈するものとなっているので、耐摩耗性および強度がさらに改善されたものとなり、エンジンの高出力化による動作環境の激化にも対応することが可能なエンジンの弁座用素材に適する高温耐摩耗性鉄基焼結合金を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされ、その製造方法においては、請求項2に記載しているように、組成が、重量比で、Ni:3%以下、Mo:0.5～3%、Co:5～7%、およびFe:残部よりなる鉄合金粉末に、Mo:2.6～3.0%、Cr:7～10%、Si:2～3%、およびCo:残部よりなる組成のコバルト合金粉末を5～25%と、黒鉛粉末を0.5～0.9%と、全体組成でNi:3～5%となる量のNi粉末と、粒径が50 $\mu\text{m}$ 以下のPb粉末を2%以下とを添加した混合粉を用い、圧粉成形および焼結するようにしており、Niの一部をNi粉の形で添加することで繊維状の気孔を少なくすると共に、Pbを溶浸によらずに粉末の形で添加し、細かに分散させるようにしたものであるから、高温領域における強度低下が少なく、耐摩耗性が良好になるので、特に、自動車エンジンの高出力化に寄与することができる高温耐摩耗性に優れた鉄基焼結合金を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

フロントページの続き

(72)発明者 石井 啓  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金  
株式会社内  
(72)発明者 筒井 唯之  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金  
株式会社内

(72)発明者 真木 邦雄  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内  
(72)発明者 藤木 章  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内